

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-297576

⑤ Int. Cl.

C 23 C 28/00  
2/26  
22/24  
24/08  
28/00

識別記号

庁内整理番号

B-7141-4K  
6813-4K  
8520-4K  
C-7141-4K  
C-7141-4K

④ 公開 昭和63年(1988)12月5日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑬ 発明の名称 耐黒変性に優れた溶融めっき鋼板の製造方法

⑭ 特 願 昭62-133655

⑮ 出 願 昭62(1987)5月29日

⑯ 発 明 者 鈴 木 勝 大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社阪神研究所内

⑰ 発 明 者 出 口 武 典 大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社阪神研究所内

⑱ 発 明 者 武 津 博 文 大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社阪神研究所内

⑲ 出 願 人 日新製鋼株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 進 藤 満

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

耐黒変性に優れた溶融めっき鋼板の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 鋼板に亜鉛系または亜鉛-アルミニウム系合金の溶融めっきを施した後、めっき付着量を調整し、その後めっき層が100℃以上にあるうちに、またはめっき層を100℃以上に加熱してめっき層表面に水性の金属酸化物ゾル、シリカゾルの1種もしくは2種以上を霧化して吹付けて鋼板熱で水分を蒸発させることにより、めっき層表面に金属酸化物またはシリカあるいは両者の混合物の皮膜を形成することを特徴とする耐黒変性に優れた溶融めっき鋼板の製造方法。

(2) 水性の金属酸化物ゾルが $ZrO_2$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $ZrSiO_4$ または $Sb_2O_3$ のゾルであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の耐黒変性に優れた溶融めっき鋼板の製造方法。

(3) 亜鉛系めっきとして、 $Al$  0.1~0.30%、 $Hg$  0~0.50%、 $Pb$  0.002~0.30%、残部が $Zn$ および

不可避的不純物からなるめっき浴で溶融めっきを施すことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の耐黒変性に優れた溶融めっき鋼板の製造方法。

(4) 亜鉛-アルミニウム系合金の溶融めっき鋼板として、 $Al$  4~5.3%、 $Hg$  0~0.50%、 $Si$  0~1.0%、 $Pb$  0.002~0.30%、残部が $Zn$ および不可避的不純物からなるめっき浴で溶融めっきを施すことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の耐黒変性に優れた溶融めっき鋼板の製造方法。

(5) 鋼板に亜鉛系または亜鉛-アルミニウム系合金の溶融めっきを施した後、めっき付着量を調整し、その後めっき層が100℃以上にあるうちに、またはめっき層を100℃以上に加熱してめっき層表面に水性の金属酸化物ゾル、シリカゾルの1種もしくは2種以上を霧化して吹付けて鋼板熱で水分を蒸発させることにより、めっき層表面に金属酸化物またはシリカあるいは両者の混合物の皮膜を形成し、しかる後にクロモート処理液で処理して前記皮膜上にクロモート皮膜を形成すること

を特徴とする耐黒変性に優れた溶融めっき鋼板の

\*-----MATTER DESCRIPTION-----\*  
U.S. Registration No. 2,282,530  
MARK: MISCELLANEOUS DESIGN

\*-----CLIENT INFORMATION-----\*  
CAIS SOFTWARE SOLUTIONS, INC.

JOINT BILL: 11960

\*-----CLIENT ADDRESS-----\*

CAIS SOFTWARE SOLUTIONS, INC.  
6861 ELM STREET, SUITE 200  
MCLEAN, VA 22101

\*-----MATTER INFORMATION-----\*  
PHONE: 202-715-1300  
REFERRED BY:

STATUS: OP RATE: 1  
DATE OPENED: 01/01/1980 DEPT: 20  
DATE CLOSED: LOCATION: 01  
LAST RATE: PRACTICE: 1  
HOLD FEES: FEE FREQ: M  
HOLD COSTS: COST FREQ: M  
TRUST RET ACCT: TRUST RETAIN:

TRADEMARK

Last Bill Date:

\*-----COST ENTRIES-----\*

INDEX	DATE STAT	AMOUNT	DESCRIPTION
111641	100404 B	1.00	Duplicating
111642	100404 B	1.00	Postage

2.00

BALANCE DUE FROM PREVIOUS STATEMENT . . . . . 0.00  
LESS PAYMENT(S) . . . . . 0.00  
BALANCE FORWARD . . . . . 0.00

TIMECARD SUB-TOTAL ( .00) . . . . . 0.00  
DISBURSEMENT SUB-TOTAL . . . . . 2.00  
SUBTOTAL CURRENT PERIOD . . . . . 2.00  
TOTAL DUE . . . . . 2.00

\*-----BILLING INSTRUCTIONS-----\*

--CLIENT NUMBER-- --ORIGINATING--  
11960 JCH

BILL TEMPLATE: EJ FOLLOWUP TEMPLATE: ER

\*-----MATTER ADDRESS-----\*

CAIS SOFTWARE SOLUTIONS, INC.  
6861 ELM STREET, SUITE 200  
MCLEAN, VA 22101

PHONE:  
CONTACT:

MIN FEE:  
MIN COST:  
MIN TOTAL:  
FEE MARKUP: %  
INT FREE DAY: 30  
FIXED FEES:  
CURRENCY: USD  
MAXIMUM BILLINGS:

--BILLING--  
JCH  
J HOLMAN

--SUPERVISING--  
JCH  
J HOLMAN

製造方法。

(6)クロノート処理液として、無水クロム酸を主体に溶解したもので、 $Cr^{3+}/(Cr^{3+}+Cr^{6+})=0\sim0.6$ で、かつ $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $CH_3COO^-$ およびしょう酸イオンを含有しないものであることを特徴とする特許請求の範囲第5項に記載の耐黒変性に優れた溶融めっき鋼板の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は、溶融めっき後スバングルをミニマイズ化したり、機械的処理加工後クロノート処理を施したりしても表面が灰黒色に変色しにくい亜鉛系または亜鉛-アルミニウム系合金の溶融めっき鋼板の製造方法に関する。

#### (従来技術)

めっき層が亜鉛系の溶融めっき鋼板としては、めっき層が合金層成長抑制用に微量添加したAlを含有する通常のもの他に耐食性向上元素を添加したもの、例えばAl 0.1~0.30%、Mg 0~0.50

#### (発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、このようにスバングルをミニマイズ化したものやスバングルがレギュラスバングルのものでもMgなどの元素を添加しためっき浴や亜鉛-アルミニウム系合金めっき浴でめっきしたものに機械的処理加工を施して、耐食性や塗膜密着性改善のためにクロノート処理を施すと、通常の保管状態でも数箇月という比較的短期間に表面が灰黒色(以下黒変という)に変色し、銀白色の外観が失われてしまうという問題があった。

この黒変は、スバングルのミニマイズ化処理や機械的処理加工によりめっき層表面の元素存在状態や結晶配向が変化して、光を吸収しやすい皮膜(Al、Cr、Znを主成分とする酸化物)を生じ、この皮膜が灰黒色に見えるためと推定されるのであるが、黒変は、とくにクロノート処理を施すと、著しくなるものであった。このため黒変を軽くもしくは目立たないようにするには、非クロム酸系の後処理を使用すればよいのであるが、非クロム酸系の後処理は、処理費が高くなるという欠点がある。

、Pb 0.002~0.30%、残部がZnおよび不可避的不純物からなるものなどが知られている。また亜鉛-アルミニウム系合金の溶融めっき鋼板としては、Al 4~53%、Mg 0~0.50%、Si 0~10%、Pb 0.002~0.30%、残部がZnおよび不可避的不純物からなるものなどが知られている。これらの溶融めっき鋼板は、通常鋼帯の加熱還元、溶融めっき浴への浸漬、めっき付着量の調整の工程により通常連続的に製造される。

上記のような溶融めっき鋼板の用途は、従来屋根や壁などが主であったが、近年は内装、器物など高度の外観、形状および加工性を必要とする方面に用途が拡大してきている。このため溶融めっき鋼板の製造に際しては、めっき後付着量を調整した直後の未凝固めっき層に霧状水滴を吹付けて急冷することによりスバングルをミニマイズ化したり、めっき層の凝固後に種々の機械的処理加工、例えばバフ研摩、レベラーまたはスキンプスなどの処理加工を施したりして、外観、形状および加工性などを向上させている。

ある。

一方、後処理にクロノート処理を施しても黒変を防止できる方法として、機械的処理加工後、クロノート処理前にNiイオンまたはCoイオンあるいはその両方を含有するpH1~4の酸性またはpH11~13.5のアルカリ性水溶液で処理する方法がある(特開昭59-177381号公報)。この方法によれば、非クロム酸系後処理より安価に実施できるが、クロノート処理槽の前に新たに処理槽を設ける必要があるとともに、処理液が強酸か、強アルカリであるため、その洗浄に洗浄槽も必要とする。このため設備費がかかったり、工程も複雑になったりするものであった。

また、この方法は、NiやCoを金属または酸化物の形で活性なめっき層表面に析出させて黒変を防止するのであるが、ここでの析出は置換めっきにより行なわれるものであるため、析出物の付着力は弱いものであった。このためコイル巻取り時、切板の積重ねまたは取扱時あるいは搬送時に板間にスリップが生じたり、ロールフォーミング、

TIME VALUE FOR THE MATTER AFTER THE CUTOFF DATE . . . . . 0.00  
 COST VALUE FOR THE MATTER AFTER THE CUTOFF DATE . . . . . 0.00

\*-----COST CODE SUMMARY-----\*  
 \*-----COST CODE-----\* AMOUNT  
 DUPL Duplicating 1.00  
 POST Postage 1.00  
 COST TOTAL 2.00

\*-----LEDGER SUMMARY-----\*  
 Ledger Code Ledger Description Debit Credit Credit Applied To  
 -----  
 TOTAL 0.00 0.00

AGED ACCOUNTS RECEIVABLE: 0.00 (-30) 0.00 (31-60) 0.00 (61-90) 0.00 (91-120) 0.00 (+)

( ) BILL COSTS AND FEES  
 ( ) BILL FEES ONLY  
 ( ) BILL COSTS ONLY  
 ( ) DO NOT BILL  
 ( ) CLOSE FILE  
 ( ) FINAL BILL

プレスまたは折曲げなどの加工によりしごきを受けたりすると、析出物は容易に除去されてしまい、その部分に黒変が点状、筋状あるいは網状に発生してしまうものであった。

さらに、水溶液は、上記のように酸性またはアルカリ性であるため、処理後の洗浄が不十分であると、残存する酸やアルカリが腐食因子となって、却って黒変や腐食を誘発し、白錆を発生させるに至らしめたり、析出したNiやCoがZnとの間にローカルセルを形成し、ミクロ的腐食を起こさせたりするものであった。

(問題点を解決するための手段)

そこで、本発明者らは、上記のような欠点のない黒変防止方法として、水性の金属酸化物ゾル(ヒドロゾル)やシリカゾルを水の沸点以上にあるめっき層に吹付けて水を鋼板熱により蒸発させ、めっき層表面に金属やSiの酸化物皮膜を形成する方法を試みたのである。すなわち、この方法で黒変を防止できれば、連続溶融めっき設備は既設のままでよく、工程も複雑になることはない。また、

を形成することを特徴とする耐黒変性に優れた溶融めっき鋼板の製造方法を発明した。

本発明において、鋼板に吹付ける水性金属酸化物ゾルの具体的なものとしては、 $ZrO_2$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $ZrSiO_4$ 、 $Sb_2O_3$ などのゾルがある。これらは、単独または混合して吹付けてもよく、また、シリカゾルと混合して吹付けてもよい。

これらのゾルの濃度や温度などは、とくに限定はないが、濃度は、金属酸化物またはシリカとして、0.1~25%になるよう調整するのが好ましい。これは、金属酸化物やシリカの濃度が0.1%未満であると、めっき層表面に形成される金属やSiの酸化物量が少ないため、黒変防止効果が小さく、かつ未凝固めっき層に吹付けてスパンゲルをミニマイズド化する場合均一にミニマイズド化できず、25%より高くしても、黒変防止効果が飽和してしまうためである。

ゾルのpHは、5~7にする必要がある。これは、pHが低すぎたり、高すぎたりすると、めっき層が

ゾルの吹付けをめっき直後のめっき層が未凝固状態にあるとき行えば、スパンゲルのミニマイズド化と同時に金属やSiの酸化物皮膜をめっき層表面に溶着もしくは強固に付着させることができ、板間のスリップや加工によるしごきでも除去されることがないと判断される。

本発明者らは、かかる着想のもとに種々検討を重ねた結果、鋼板に亜鉛系または亜鉛-アルミニウム系合金の溶融めっきを施した後、めっき付着量を調整し、その後めっき層が100℃以上にあるうちに、またはめっき層を100℃以上に加熱してめっき層表面に金属酸化物ゾル、シリカゾルの1種または2種以上を霧化して吹付けて鋼板熱で水分を蒸発させることにより、めっき層表面に金属酸化物またはシリカあるいは両者の混合物の皮膜を形成することを特徴とする耐黒変性に優れた溶融めっき鋼板の製造方法および前記のようにして金属酸化物または鉄あるいは両者の酸化物皮膜を形成した後クロムート処理液で処理してゾル吹付けにより形成した皮膜の上にクロムート皮膜

高温のため、めっき層と瞬時に反応して、エッチングやミクロ的腐食を起こし、変色はもとより腐食の起点となってしまふからである。この点従来の特開昭59-177381号公報の方法と著しく異なる。

ゾルの吹付けは、ゾルを霧化してめっき層温度が100℃以上のめっき鋼板表面に吹付けることにより行う。これによりめっき鋼板の温度によりゾルの水分が蒸発し、金属やSiの酸化物皮膜が形成される。この吹付けは、めっき後付着量を調整してめっき鋼板の温度が100℃以上にあるうちに行ってもよく、一旦常温に冷却されためっき鋼板を100℃以上に加熱して行ってもよい。特に前者の方法によりめっき層が未凝固状態にあるうちにゾルを吹付けると、水分が瞬時に蒸発し金属やSiの酸化物がめっき層表面に拡散されて、めっき層と一体になり、めっき層表面に強固な酸化物皮膜が形成される。

ゾル吹付けの際のめっき層温度を100℃以上にするのは、この温度以下ではゾルの水分が短時



間に効率よく蒸発しないためである。

前記特開昭59-177381号公報の方法の場合も酸化物が形成されるが、この場合の酸化物は、置換めっきにより形成されるものであるので、酸化物は、酸素との化合物ではなく、水酸化物のように金属の原子価が増加したものであり、本発明により形成される酸化物と異なる。本発明の場合に形成される酸化物は、酸素との化合物であるので、化学的に安定し、バリアーとなって長期間めっき層を保護し、ZnOを主体とする黒変皮膜の生成、成長を抑制する。また、この酸化物皮膜は、めっき層表面に溶着もしくは強固に付着しているため、レベラーやスキンプラスなどの機械的処理加工やクロム酸処理を施しても、容易に除去されたり、溶解されたりせず、この点も従来の前記特開昭59-177381号公報の方法のものと著しく異なる。

鋼板へのゾルの吹付け量は、金属またはSi換算で付着量が1~100 mg/m<sup>2</sup>になるようにする。1 mg/m<sup>2</sup>未満であると、黒変防止効果が不十分で

エッチング成分が添加されているため、それらにより亜鉛が溶解されて、金属やSiの酸化物皮膜も脱落し、耐黒変性効果が失なわれるので、好ましくない。このため本発明で使用するクロノート処理液としてはF<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>、しょう酸イオンなどの陰イオンからなるエッチング成分を含有しないものを使用するのが好ましい。なお、ゾルには、亜鉛表面や金属やSiの酸化物皮膜を溶解しないようなものであれば、無機物、有機物を問わず、添加可能である。

以下実施例により本発明を説明する。

(実施例)

実施例1

重量%で、Al 0.17%、Pb 0.30%、Fe 0.03%、残部 Znおよび不可避免的不純物からなるめっき浴で鋼板を溶融めっきした後、気体絞り法によりめっき付着量を200~250 g/m<sup>2</sup>に調整し、第1表に示す水性酸化物ゾルを2~3 Kg/cm<sup>2</sup>の圧縮空気で霧化して吹付け、溶融亜鉛めっき鋼板を製造した。その後、この鋼板の一部をCrO<sub>3</sub> 2.0 g/ℓ、

あり、100 mg/m<sup>2</sup>を超えると、黒変防止効果が飽和してしまい、コスト上昇になってしまうからである。

本発明では、以上のようにしてゾルを吹付けて、金属やSiの酸化物皮膜を形成した後、さらにクロノート処理を施し、クロノート皮膜を形成する。クロノート処理を施すのは、前記のような酸化物皮膜を形成しただけでも黒変防止も含めて長期間耐食性を発揮するが、さらに耐食性を向上させるとともに、塗膜密着性をも付与するためである。

使用するクロノート処理液としては、無水クロム酸を主体に溶解したもので、Cr<sup>3+</sup>/(Cr<sup>3+</sup>+Cr<sup>6+</sup>)=0~0.6に調整したものが最も望ましい。Cr<sup>3+</sup>とCr<sup>6+</sup>とがこのような組成のクロノート処理液は、公知のクロノート処理液(反応型クロノート処理液、塗布型クロノート処理液、電解クロノート処理液など)として知られているが、本発明の場合、そのまま使用するには問題のある場合がある。これは公知のクロノート処理液のほとんどのものには反応促進剤や亜鉛表面を適度にエッチングする

温度40℃の無水クロム酸水溶液中に5秒間浸漬して、クロノート処理を施した。

次にこれらのクロノート未処理と処理の溶融亜鉛めっき鋼板より試験片を採取して、温度50±1℃、相対湿度98%以上の雰囲気中にクロノート未処理のものは5日間、また、クロノート処理のものは30日間放置することにより黒変促進試験を行った。第1表にこの促進試験結果を示す。

なお黒変の判定は次の基準により行った。

◎ 黒変せず

○ 極く薄く灰色化した

△ 黒変の面積が全体の30%未満

× 黒変の面積が全体の30%以上

TIME VALUE FOR THE MATTER AFTER THE CUTOFF DATE . . . . . 0.00  
COST VALUE FOR THE MATTER AFTER THE CUTOFF DATE . . . . . 0.00

\*-----COST CODE SUMMARY-----\*  
\*-----COST CODE-----\* AMOUNT  
DUPL Duplicating . . . . . 0.75  
POST Postage . . . . . 0.75  
COST TOTAL . . . . . 1.50

\*-----LEDGER SUMMARY-----\*  
Ledger Code Ledger Description Debit Credit Credit Applied To  
-----  
PAY Pay-Satrst Oper . . . . . 1157.00  
COST Costs 374.00 COST  
FEES FEES 768.00 FEES  
ZCOST Costs (by dept) 15.00 ZCOST  
TOTAL . . . . . 1157.00

AGED ACCOUNTS RECEIVABLE: 0.00 (-30) 0.00 (31-60) 0.00 (61-90) 0.00 (91-120) 0.00 (+)

( ) BILL COSTS AND FEES ( ) DO NOT BILL  
( ) BILL FEES ONLY ( ) CLOSE FILE  
( ) BILL COSTS ONLY ( ) FINAL BILL



第 1 表

区分	NO	水性酸化物ゾル			吹付け開始時の めっき層温度(℃)	酸化物皮膜中の 金属、Si量(ng/cm <sup>2</sup> )	クロノート皮膜中 のCr量(ng/cm <sup>2</sup> )	黒変促進試験		スパンゲル
		種類	濃度(%)	pH				5日	30日	
本 発 明 法	1	ZrO <sub>2</sub>	2.0	5.0	470	Zr 30	—	△	—	ミニマイズド
	2	"	"	"	"	Zr 30	20	—	○	"
	3	"	"	"	170	Zr 24	18	—	○	レギュラー
	4	"	0.5	6.0	430	Zr 14	19	—	○	レギュラー(小)
	5	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.2	5.5	420	Cr 40	—	△	—	"
	6	"	"	"	"	Cr 40	22	—	○	"
	7	"	5	5.7	470	Cr 16	21	—	○	ミニマイズド
	8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	6.0	"	Al 50	—	△	—	"
	9	"	"	"	"	Al 50	23	—	○	"
	10	"	"	"	170	Al 35	20	—	○	レギュラー
	11	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.8	6.7	420	Y 26	—	△	—	レギュラー(小)
	12	"	"	"	"	Y 26	19	—	○	"
	13	"	0.3	7.0	"	Y 1.3	18	—	○	"
	14	CeO <sub>2</sub>	6	5.0	470	Ce 10	—	△	—	ミニマイズド
	15	"	"	"	"	Ce 10	20	—	○	"
	16	"	"	"	170	Ce 7	20	—	○	レギュラー
	17	SiO <sub>2</sub>	1.0	"	420	Si 18	—	△	—	レギュラー(小)
	18	"	"	"	"	Si 18	19	—	○	"
従 来 法	19	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	5.7	470	Fe 15	20	—	○	ミニマイズド
	20	ZrSiO <sub>4</sub>	"	5.5	"	Zr 25, Si 10	19	—	○	"
	21	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	5.0	"	Sb 30	18	—	○	"
	22	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	" " "	6.0	420	Y 8 Si 10 Fe 20	20	—	○	レギュラー(小)
	23	水のみ	—	7.0	470	0	—	×	—	ミニマイズド
	24	水のみ	—	"	"	0	17	—	×	"
	25	自然空冷			—	0	21	—	×	レギュラー

## 実施例 2

第 2 表に示すような組成のめっき浴で銅板を溶解めっきして、めっき付着量を調整した後、ZrO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrSiO<sub>4</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>の水性酸化物ゾル(ともに酸化物濃度 5%)を各々単独で霧化して吹付け、しかる後に実施例 1 同様にクロノート処理して溶解めっき銅板を製造した。その後、この銅板より試験片を採取して、温度 50 ± 1℃、相対湿度 98% 以上の雰囲気中に 30 日間放置することにより黒変促進試験を行った。第 2 表に水溶液の種類と黒変の判定結果を示す。なお黒変の判定基準は実施例 1 と同じである。

## \*-----BILLING INSTRUCTIONS-----\*

## \*-----MATTER DESCRIPTION-----\*

U.S. TRADEMARK APPLICATION  
SERIAL NO. 76/61420  
MARK: SYSTEMINTEGRATOR

## \*-----CLIENT INFORMATION-----\*

RGB SYSTEMS, INC.

JOINT BILL: 11845

## \*-----CLIENT ADDRESS-----\*

RGB SYSTEMS, INC.  
1230 SOUTH LEWIS STREET  
ANAHEIM, CA 92805

## \*-----MATTER INFORMATION-----\*

PHONE: 780-4088  
REFERRED BY:

## \*-----CLIENT NUMBER-----\*

11845

BILL TEMPLATE: EJ FOLLOWUP TEMPLATE: ER

## \*-----MATTER ADDRESS-----\*

## \*-----BILLING-----\*

JCH

J HOLMAN

## \*-----SUPERVISING-----\*

JCH

J HOLMAN

STATUS: OP RATE: 1  
DATE OPENED: 04/29/2005 DEPT: 20  
DATE CLOSED: LOCATION: 01  
LAST RATE: 04/29/2005 PRACTICE: 1  
HOLD FEES: FEE FREQ: M  
HOLD COSTS: COST FREQ: M  
TRUST RET ACCT: TRUST RETAIN:

TEMPLATE: ES  
TIME FORMAT: 0  
COST FORMAT: 0  
INTRST CODE: 0  
INT FREE DAY:  
FIXED COSTS: N  
ARRANGEMENT: S

MIN FEE:  
MIN COST:  
MIN TOTAL:  
FEE MARKUP: %  
COST MARKUP: %  
FIXED FEES:  
CURRENCY: USD  
MAXIMUM BILLINGS:

## TRADEMARK

Last Bill Date: 01/23/2006

## \*-----COST ENTRIES-----\*

INDEX	DATE STAT	AMOUNT	DESCRIPTION
254993	120705 B	0.75	Duplicating
254994	120705 B	0.75	Postage

CODE	TKPER	VOUCHER
DUPL	JCH	
POST	JCH	

1.50

BALANCE DUE FROM PREVIOUS STATEMENT . . . . . 180.50  
LESS PAYMENT(S) . . . . . (180.50)

BALANCE FORWARD . . . . . 0.00

TIMECARD SUB-TOTAL ( .00) . . . . . 0.00  
DISBURSEMENT SUB-TOTAL . . . . . 1.50  
SUBTOTAL CURRENT PERIOD . . . . . 1.50  
TOTAL DUE . . . . . 1.50

第 2 表

区分	NO	めっき組成						水性酸化物質の種類	吹付け開始時のめっき層温度(℃)	酸化物質皮膜中の金属、Si量(μg/cm <sup>2</sup> )	黒変促進試験(30日)	スパンゲル	
		Al	Mg	Si	Pb	La	Ce						Zn
本発明	1	0.3	0.5	0.2	0.3	0	0	残	ZrO <sub>2</sub>	370	Zr 19	○	レギュラー(小)
	2	"	"	"	"	"	"	残	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	190	Cr 37	○	レギュラー
	3	"	"	"	"	"	"	残	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	470	Al 31	○	ミニマイズド
	4	"	"	"	"	"	"	残	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	240	Y 26	○	レギュラー
	5	"	"	"	"	"	"	残	SiO <sub>2</sub>	320	Si 42	○	"
	6	"	"	"	"	"	"	残	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	180	Fe 53	○	"
	7	4.1	0	0.2	0.002	0	0	残	CeO <sub>2</sub>	410	Ce 28	○	レギュラー(小)
	8	"	"	"	"	"	"	残	ZrSiO <sub>4</sub>	470	Zr 20, Si 8	○	ミニマイズド
	9	"	"	"	"	"	"	残	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"	Fe 38	○	"
	10	5.0	0.1	0	0.005	0.005	0.001	残	ZrO <sub>2</sub>	320	Zr 20	○	レギュラー
従来法	11	"	"	"	"	"	"	残	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	Al 28	○	レギュラー(小)
	12	"	"	"	"	"	"	残	SiO <sub>2</sub>	200	Si 14	○	レギュラー
	13	"	"	"	"	"	"	残	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	470	Y 30	○	ミニマイズド
	14	14	0.1	1.3	0.3	0	0	残	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"	Cr 41	○	"
	15	"	"	"	"	"	"	残	CeO <sub>2</sub>	210	Ce 19	○	レギュラー
	16	"	"	"	"	"	"	残	ZrSiO <sub>4</sub>	370	Zr 18, Si 7	○	レギュラー(小)
従来法	17	"	"	"	"	"	"	残	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"	Fe 45	○	"
	18	5.3	0.1	0	0.003	0	0	残	ZrO <sub>2</sub>	240	Zr 32	○	レギュラー
	19	"	"	"	"	"	"	残	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	320	Al 27	○	"
	20	"	"	"	"	"	"	残	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	470	Y 36	○	ミニマイズド
	21	"	"	"	"	"	"	残	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	Fe 27	○	レギュラー
	22	5.6	0.3	0	0.15	0	0	残	"	470	Fe 40	○	ミニマイズド
	23	0.3	0.5	0.2	0.3	0	0	残	自然空冷	—	0	×	レギュラー
	24	4.1	0	0.2	0.002	0	0	残	水のみ	470	0	×	ミニマイズド
	25	5.0	0.3	1.0	0.2	0.005	0.001	残	自然空冷	—	0	×	レギュラー
	26	14	0.1	1.3	0.3	0	0	残	"	—	0	×	"
27	5.3	0.1	0	0.003	0	0	残	水のみ	470	0	×	ミニマイズド	

## (発明の効果)

以上のごとく、本発明法によれば、溶融めっき鋼板製造の際にスパンゲルをミニマイズド化しても、またMgなどの元素を添加した亜鉛系めっき浴や亜鉛-アルミニウム系合金めっき浴でめっきしても黒変を減少させることができる。

また、本発明法は、溶融めっき時に水性酸化物質を吹付ける場合、ゾルの吹付け装置としては、通常連続溶融めっき設備に設けられているスパンゲルのミニマイズド化用の吹付け装置を利用できるので、吹付け装置を特別に設ける必要がなく、また、液管理や廃液の問題もなく、作業性に優れている。またゾルは、弱酸～中性であるので、取扱い上特別の注意を払う必要がない。

さらに形成される皮膜は金属やSiの酸化皮膜であるので、安定し、ローカルセルを形成してミクロ的腐食を起こさせることがなく、しかもめっき層に溶着したり、強固に付着したりするので、取扱いや機械処理加工により除去されることがない。

TIME VALUE FOR THE MATTER AFTER THE CUTOFF DATE . . . . . 0.00  
COST VALUE FOR THE MATTER AFTER THE CUTOFF DATE . . . . . 0.00

\*-----COST CODE SUMMARY-----\*  
\*-----COST CODE-----\* AMOUNT  
DUPL Duplicating 1.75  
POST Postage 1.75  
COST TOTAL 3.50

\*-----LEDGER SUMMARY-----\*  
Ledger Code Ledger Description Debit Credit Credit Applied To  
-----  
PAY Pay-Sntrst Oper 1828.00 480.00 COST  
1328.00 FEES  
20.00 ZCOST  
COST Costs 480.00  
FEES FEES 1328.00  
ZCOST Costs (by dept) 20.00  
TOTAL 1828.00 1828.00

AGED ACCOUNTS RECEIVABLE: 0.00 (-30) 0.00 (31-60) 0.00 (61-90) 0.00 (91-120) 0.00 (+)

( ) BILL COSTS AND FEES ( ) DO NOT BILL  
( ) BILL FEES ONLY ( ) CLOSE FILE  
( ) BILL COSTS ONLY ( ) FINAL BILL